

First Hit

Generate Collection

Print

L22: Entry 1 of 2

File: JPAB

Nov 2, 1999

PUB-NO: JP411302310A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11302310 A

TITLE: PRODUCTION OF POROUS WATER ABSORBING RESIN

PUBN-DATE: November 2, 1999

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AN, HEIBOKU

BOKU, SEIHAN

NOMURA, KOJI

ATSUJI, MINORU

MIZUTANI, KUNIIHIKO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SONGWON IND CO LTD

TOAGOSEI CO LTD

APPL-NO: JP10121756

APPL-DATE: April 15, 1998

INT-CL (IPC): C08 F 2/48; C08 F 2/00; C08 F 2/44; C08 F 4/34; C08 F 220/06

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject resin having a high water absorption ratio and a high water absorption rate simply and in good productivity without using additives such as a mold releasing agent, or the like, by polymerizing a water-soluble ethylene-based unsaturated monomer containing a crosslinking agent in the presence of a carbonate by using a radical photopolymerization initiator and a peroxide by ultraviolet irradiation.

SOLUTION: A water-soluble ethylene-based unsaturated monomer [e.g. an anionic monomer such as (meth)acrylic acid or the like] containing a crosslinking agent [e.g. N,N'-methylenebis (meth)acrylamide or the like] is polymerized in the presence of a carbonate (preferably carbonate or hydrogen carbonate of a monovalent cation such as sodium, potassium or ammonium) by using a radical photopolymerization initiator (e.g. benzoin, benzil, acetophenone or benzophenone) and a peroxide (e.g. sodium persulfate, ammonium persulfate, ~~potassium persulfate~~, hydrogen peroxide, t-butyl peroxide, succinic acid peroxide, t-butyl peroxy maleate or the like) by ultraviolet irradiation.

COPYRIGHT: (C) 1999, JPO

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302310

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

---

(51)Int.Cl.

C08F 2/48  
C08F 2/00  
C08F 2/44  
C08F 4/34  
C08F220/06

---

(21)Application number : 10-121756

(71)Applicant : SONGWON IND CO LTD  
TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 15.04.1998

(72)Inventor : AN HEIBOKU  
BOKU SEIHAN  
NOMURA KOJI  
ATSUJI MINORU  
MIZUTANI KUNIIHIKO

---

### (54) PRODUCTION OF POROUS WATER ABSORBING RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject resin having a high water absorption ratio and a high water absorption rate simply and in good productivity without using additives such as a mold releasing agent, or the like, by polymerizing a water-soluble ethylene-based unsaturated monomer containing a crosslinking agent in the presence of a carbonate by using a radical photopolymerization initiator and a peroxide by ultraviolet irradiation.

SOLUTION: A water-soluble ethylene-based unsaturated monomer [e.g. an anionic monomer such as (meth)acrylic acid or the like] containing a crosslinking agent [e.g. N,N'-methylenebis(meth)acrylamide or the like] is polymerized in the presence of a carbonate (preferably carbonate or hydrogen carbonate of a monovalent cation such as sodium, potassium or ammonium) by using a radical photopolymerization initiator (e.g. benzoin, benzil, acetophenone or benzophenone) and a peroxide (e.g. sodium persulfate, ammonium persulfate, potassium persulfate, hydrogen peroxide, t-butyl peroxide, succinic acid peroxide, t-butyl peroxy maleate or the like) by ultraviolet irradiation.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A manufacture method of porous absorptivity resin characterized by using a radical system photopolymerization initiator and a peroxide for the bottom of existence of a carbonate, and carrying out the polymerization of the water-soluble ethylene system partial saturation monomer containing a cross linking agent by UV irradiation.

[Claim 2] A manufacture method of porous absorptivity resin according to claim 1 characterized by a carbonate being an alkali-metal salt or ammonium salt.

[Claim 3] A manufacture method of porous absorptivity resin according to claim 1 or 2 characterized by carrying out the polymerization of the monomer as a lamellar body of an aqueous solution of 50mm or less of liquid thickness.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention is porosity through a porosity water gel polymer, and a water absorption scale factor belongs on account of the property at a chemistry article manufacturing technology about the efficient manufacture method of absorptivity resin of having the outstanding physical properties that it is high, water absorption speed is also large, and there are few water extractives.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, absorptivity resin is used including plantation art supplies, such as sanitary goods and water retention agents, such as sanitary items, a disposable diaper, and a disposable dustcloth, and a soil modifier, in various fields, such as solidification of sludge, \*\*\*\* prevention of building materials, and dehydration in fats and oils. As these absorptivity resin, the hydrolyzate of an acrylate polymer bridge formation object, a starch-acrylic-acid graft copolymer, and a starch-acrylonitrile graft copolymer, the polyoxyethylene bridge formation object, the carboxymethyl-cellulose bridge formation object, etc. are known.

[0003] what is depended on an opposition suspension polymerization as the manufacture method of the polymer used for these absorptivity resin, for example, JP,56-161408,A, -- said -- the method of a publication is learned by 57-158209, the 57-198714 official report, etc., and the method of a publication etc. is learned by the thing to depend on aqueous polymerization, for example, JP,2-170808,A, JP,55-108407,A, etc. Moreover, the method of a publication is learned by the method of carrying out a polymerization, for example, JP,57-34101,A etc., fracturing polymerization gel and cooling by stirring within a double arm kneader, as a special method, although it belongs to aqueous polymerization, and further, the polymerization of the high concentration aqueous solution is carried out on a belt, the method, for example, JP,58-71507,A, of performing a polymerization and desiccation to coincidence, and an azo system polymerization initiator are added to a monomer aqueous solution, and it is known the method of irradiating ultraviolet rays and carrying out

[0004] However, it has the trouble which must solve all of these manufacture methods. That is, since an organic solvent is used, workability is bad, there is danger of ignition explosion, the cure for it must be taken, and it combines with the costs of the organic solvent itself further, and removal costs are required for an opposition suspension-polymerization method, and it is the cost high method. Moreover, supposing it removes an organic solvent from a product completely, it will become cost high further. Moreover, the problem is actualized by the environmental sanitation to a worker etc. On the other hand, although the monomer aqueous solution in a polymerization container ( i.e., under a reaction) or the temperature of aqueosity gel which generated become very high although there be an advantage that ebullition of an aqueous solution be control, the polymerization in high concentration be possible, and the absorptivity resin of a high water-absorption scale factor can be manufacture with sufficient productivity since there be no trouble like the above and a method given in JP,2-170808,A perform aqueous polymerization under pressurization in aqueous polymerization, and the result seem, it have the

trouble that water extractives increase. Although the method currently indicated by JP,57-34101,A is a method of performing aqueous polymerization and is a method that the subdivided water gel polymer which has the structure of cross linkage in a molecule can be manufactured, subdividing the gel generated with advance of a polymerization according to the shearing force of a stirring aerofoil, it requires special polymerization equipment and has the trouble that production of the absorptivity resin of a high water absorption scale factor is difficult. Since it is a thing of making moisture evaporate, without warming a high-concentration monomer aqueous solution beforehand, adding a polymerization initiator, and performing heat tracing while carrying out the polymerization of the method indicated by JP,58-71507,A continuously by the endless-belt up etc., it does not require a desiccation production process but is a method with sufficient productivity. Although porosity resin is obtained, and presumed for severe polymerization conditions, low-molecular-weight-ization of absorptivity resin takes place, and while water extractives increase, there is a defect that a water retention value falls. JP,63-43912,A -- said -- comparatively a lot of [ although it is the method of adding an azobis system photosensitizer to a monomer aqueous solution, and making a polymerization starting by UV irradiation, and it is possible to carry out a polymerization continuously and it is a method with sufficient productivity / in order to obtain a porosity water gel polymer ] photosensitizers need to be used for the method indicated by 63-317519, JP,1-156310,A, and the 8-253615 official report, and so, probably because the polymer of low molecular weight is generated, it has the trouble that there are many water extractives Water extractives, such as an unreacted monomer in absorptivity resin and a low-molecular-weight polymer When absorptivity resin contacts lean-solution-ed objects, such as water, urine, and body fluid, and forms hydrogel structure, the water extractives which will exude from there in many cases and are extracted with a lean-solution-ed object It is the causative agent which makes the condition of promoting deterioration of absorptivity resin, and giving displeasure or polluting a lean-solution-ed object for with the null which is not desirable. To lessen as much as possible is desired.

[0005] Therefore, a water absorption scale factor is high, water absorption speed is also large, and, moreover, a manufacturing method of absorptivity resin with few water extractives is desired strongly.

[0006] On the other hand, generally, the water gel polymer obtained by the polymerization is marketed as a powder product, after grinding through a desiccation production process. In order to dry such [ conventionally ] a water gel polymer efficiently, a water gel polymer is cut as finely as possible, and the work which enlarges surface area as much as possible is carried out. Although the method of extruding and fracturing for example, a water gel polymer from a perforated plate is learned, Conventionally, even if beating is carried out by the well-known method, when it has the trouble that it is difficult for water gel to carry out the reattachment, to become string-like, and to obtain a particle-like water gel polymer, and it is necessary to make the aperture of a perforated plate small, for gathering the drying efficiency of a water gel polymer and such a perforated plate is used, the elimination rate of a water gel polymer decreases and there is a trouble that productivity becomes low.

[0007] This trouble is solved, a water absorption scale factor is high, it considers as the method of manufacturing a particle-like water gel polymer with few water extractives with sufficient productivity, and one proposal is made by JP,5-70597,A and the 5-112654 official report. This obtains a particle-like gel polymer by carrying out a polymerization and extruding the water-like gel polymer by which beating was carried out from the perforated plate of a further specific aperture, shearing a water gel polymer by the double arm mold kneader. However, by this method, if not cut somewhat finely in the phase before a water gel polymer is extruded from a perforated plate, it is ineffective, and it has the trouble that a special polymerization reactor must be used. Although how to add a release agent etc. is also learned in order to prevent the reattachment in case a water gel polymer is extruded and crushed from a perforated plate, as for such an additive, the physical-properties side of the absorptivity resin as a product has many \*\*\*\*\* cases in a bad influence. Moreover, although the method indicated by JP,7-185331,A, \*\*\*\*\* 8-509521, and WO 96/17884 is indicating the method of carrying out a polymerization using the foaming agent on the basis of a carbon dioxide etc., and manufacturing a microporous hydrogel, it is difficult for it to foaming start time to make polymerization start time in agreement, and, so, it cannot control an aperture as a matter of fact whenever [ foaming ]. Even if it is able to make foaming initiation and

polymerization initiation perform mostly by furthermore adding a polymerization initiation catalyst so much at a coincidence term, it has the trouble that water extractives increase, with generating of the polymer of low molecular weight with the fall of polymerization degree. Therefore, these troubles are canceled, productivity is good, drying efficiency is good, a water absorption scale factor is high, and the manufacture method of absorptivity resin with few water extractives with a large and water absorption speed is desired strongly.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention cancels the above-mentioned trouble, additives, such as a release agent, are not used for it, but it is a simple process, and productivity is good, and a water absorption scale factor is high, and it aims at offering the manufacture method by which absorptivity resin with a large water absorption speed is obtained.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention persons solved the above-mentioned problem, and as a result of repeating examination wholeheartedly about a manufacture method of absorptivity resin of having quality which excelled and was excellent in productivity and workability, they came to complete this invention. Namely, a manufacture method of porous absorptivity resin characterized by for this invention using a radical system photopolymerization initiator and a peroxide for the bottom of existence of a carbonate, and carrying out the polymerization of the water-soluble ethylene system partial saturation monomer containing a cross linking agent by UV irradiation, In manufacture methods of porous absorptivity resin characterized by a carbonate being an alkali-metal salt or ammonium salt in this manufacture method, and these manufacture methods It is related with a manufacture method of porous absorptivity resin characterized by carrying out the polymerization of the monomer as a lamellar body of an aqueous solution of 50mm or less of liquid thickness.

[0010] This invention is explained to details below. As a water-soluble ethylene system partial saturation monomer used in this invention Specifically An acrylic acid (meta), a maleic acid (anhydrous), a fumaric acid, A crotonic acid, an itaconic acid, 2-(meta) acryloyl ethane sulfonic acid, Anionic monomers and salts of those, such as 2-(meta) acryloyl propane sulfonic acid and a 2-(meta) acrylamide-isobutane sulfonic acid; (meta) Acrylamide, N-substitute (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, a methoxy polyethylene-glycol (meta) AKURII rate, The Nonion nature hydrophilic radical content monomers, such as polyethylene-glycol (meta) acrylate; N and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Amino-group content partial saturation monomers, the 4th class ghosts of those, etc., such as N and N-dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, can be mentioned. as a water-soluble ethylene system partial saturation monomer -- among these -- since, although one sort or two sorts or more can be chosen and used Considering many water absorption properties of absorptivity resin finally obtained, (meta) An acrylic acid (salt), 2-(meta) acryloyl ethane sulfonic acid (salt), a 2-(meta) acrylamide-isobutane sulfonic acid (salt), Acrylamide, methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, (Meta) It is desirable to use one or more sorts of things chosen from a group which consists of N and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate or the 4th class ghost of its, and it is desirable to use what contains an acrylic acid (salt) as an indispensable component especially (meta). (Meta) When using an acrylic acid (salt) as an indispensable component, it is most desirable to use an acrylic acid (meta) which carried out partial neutralization of the 20-100-mol% of an acrylic acid (meta) by alkali. In addition, a thing of whenever [ neutralization / of arbitration ] can prepare a partial neutralization (meta) acrylic acid very easily by carrying out partial neutralization of the acrylic acid (meta) with an alkali-metal salt. Although a polymerization is mainly presented with a water-soluble ethylene system partial saturation monomer as an aqueous solution, it can add starch, a cellulose, etc. which are conventionally used for manufacture of absorptivity resin in the aqueous solution, and can also give an appropriate property to it. Moreover, it is the amount of a degree which does not check the hydrophilicity of a polymer obtained to the degree of pole, for example, addition concomitant use of the hydrophobic monomers, such as acrylic ester, such as methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, and butyl (meta) acrylate, and vinyl acetate, propionic-acid vinyl, can also be carried out.

[0011] A cross linking agent used together by water-soluble ethylene system partial saturation monomer

is a component which makes a polymer obtained from those monomers the structure of cross linkage, and a compound which has a polymerization nature partial saturation radical or two reactant functional groups or more at the inside of a molecule or the molecule end is applied. As an example of a cross linking agent, N and N'-methylenebis (meta) acrylamide, Ethylene glycol (meta) acrylate, GURISERINTORI (meta) acrylate, (Pori) TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, a triaryl amine, A triaryl SHIANU rate, glycidyl (meta) acrylate, ethylene glycol (Pori), A diethylene glycol, a glycerol (Pori), propylene glycol, Diethanolamine, trimethylol propane, pentaerythritol, Ethylene glycol diglycidyl ether, glycerol polyglycidyl ether (Pori), (Pori) Epichlorohydrin, ethylenediamine, polyethyleneimine, an aluminum chloride (Pori), an aluminum sulfate, a calcium chloride, magnesium sulfate, etc. -- concrete -- it can mention -- a water-soluble ethylene system partial saturation monomer out of such a compound -- \*\* -- in consideration of reactivity, one sort or two sorts or more are used. [0012] In this invention, a radical system photopolymerization initiator as a polymerization initiator for carrying out the polymerization of the water-soluble above-mentioned ethylene system partial saturation monomer and the cross linking agent is used together with a peroxide. A radical system photopolymerization initiator satisfies solubility to a rate of polymerization and a monomer aqueous solution for [ the water-soluble above-mentioned ethylene system partial saturation monomer ] carrying out aqueous polymerization by ultraviolet rays. As an example of a radical system photopolymerization initiator, a benzoin generally used for an ultraviolet-rays polymerization, benzyl, an acetophenone, benzophenones, and these derivatives are mentioned. As an example of a derivative, as a thing of a benzoin system, moreover, as a thing of benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin iso-propyl ether, benzoin isobutyl ether, and an acetophenone system Diethoxy acetophenone, 2, and 2-dimethoxy - 1, 2-bibenzyl-1-ON, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2-methyl-1-(4-(methylthio) phenyl)-2-MONFORINOPUROPAN -1, the 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl) butanone -1, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, As a thing of 1-(4 -(2-hydroxy ethoxy)- phenyl)-2-hydronalium KISHIJI-2-methyl-1-propane-1-ON and a benzophenone system O-methyl o-benzoylbenzoate, 4-phenylbenzo phenon, 4-benzoyl-4'-methyl diphenyl sulfide, 3, 3', 4, a 4'-tetrapod (tert-butyl peroxide carbonyl) benzophenone, 2, 4, 6-trimethyl benzophenone, 4-benzoyl-N, and N-dimethyl-N-[2-(1-oxy--2-propenyloxy) ethyl] benzene meta-NAMINIUMU bromide, (4-benzoyl benzyl) A - dimethylamino benzophenone, and trimethylammonium chloride, 4, and 4'4, 4'-diethylamino benzophenone etc. is mentioned. An azo compound can also be used as other radical system photopolymerization initiators, and an azonitrile compound, an azo amidine compound, an azo amide compound, an alkyl azo compound, etc. can be used. However, it is more desirable for high polymerization-ization to use a radical system photopolymerization initiator which has benzoyl according to a reason for being difficult, since it is necessary to add comparatively so much. One sort of these photopolymerization initiators or two sorts or more are used together, it is used, and, moreover, these photopolymerization initiators can make a polymerization start with a very little addition in this invention.

[0013] In this invention, a peroxide is used in order to reduce an unreacted monomer. as an example of a peroxide desirable for this invention, peroxides, such as sodium persulfate, ammonium persulfate, potassium persulfate, a hydrogen peroxide, t-butyl peroxide, a succinic acid peroxide, and t-butyl par oxymaleic acid, mention -- having -- those one sort -- or two or more sorts can be combined and it can also use.

[0014] In this invention, in order to obtain a porosity water gel polymer, use of a carbonate is indispensable. Although which carbonate containing a salt or mixed salt and a hydrogencarbonate are used also for this invention as a carbonate, for this invention, as an example of a more desirable carbonate, these hydrates, such as a sodium carbonate, a sodium hydrogencarbonate, potassium carbonate, a potassium hydrogencarbonate, an ammonium carbonate, an ammonium hydrogencarbonate, a magnesium carbonate, a calcium carbonate, and a barium carbonate, etc. are mentioned, and those one sort or two sorts or more are used. Especially a carbonate desirable for this invention is a carbonate or a hydrogencarbonate of a univalent cation, for example, sodium, a potassium, and ammonium. When a carbonate which consists of a multivalent cation kind is used, a polymer which has a carboxyl group has



a bad influence on absorptivity ability so that metal bridge formation may be carried out with a multivalent cation kind, and it becomes difficult to manufacture good absorptivity resin.

[0015] what can also use a defoaming agent for this invention in order to control a diameter of air bubbles, and a foaming stage, and is generally known as a foam breaker, foam suppressor, a foam stabilizer, etc. as a defoaming agent -- arbitration -- it can choose -- one sort -- or two or more sorts can be combined and it can also use. As a concrete thing of a defoaming agent, fats and oils, fatty acids, lower alcohol, higher alcohol, metallic soap, silicone, hydrophobic silica silicone compounds, fatty acid ester, polyglycols, polyglycol ester, polyethers, conversion silicone, \*\*\*\* system polymer, an organic phosphorus system compound, sulfation fatty acids, a polyether derivative, a silica and denaturation silicone compounds, etc. are mentioned.

[0016] In this invention, generally a polymerization of said water-soluble ethylene system partial saturation monomer is performed as aqueous polymerization, and a polymerization is usually preferably performed at 30 - 50 % of the weight about 25 to 80% of the weight as monomer concentration of a water-soluble ethylene system partial saturation monomer aqueous solution. When not filling monomer concentration to 25% of the weight, a water gel polymer obtained is very soft. Since cutting finely becomes difficult and a lot of moisture is included, in order to dry this gel, when drying efficiency becomes the bad thing which has bad productivity and monomer concentration exceeds 80 % of the weight Although it is difficult to control temperature of a polymer of the system of reaction of reaction time, temperature becomes high too much and it is presumed for severe polymerization conditions, low-molecular-weight-ization of absorptivity resin takes place, and while water extractives increase, it is in orientation for a water retention value to fall. Although an amount of a concomitant use \*\*\*\*\* cross linking agent takes into consideration many properties, such as absorptivity based on crosslinking density of absorptivity resin obtained, and it, in a water-soluble ethylene system partial saturation monomer and is decided to be it, generally it is 0.005 - 3 % of the weight preferably 0.0001 to 5% of the weight to a water-soluble ethylene system partial saturation monomer.

[0017] In order for this invention to obtain absorptivity resin which has the outstanding target property, it is required to use a radical system photopolymerization initiator and a peroxide for the bottom of existence of a carbonate for a water-soluble ethylene system partial saturation monomer containing a cross linking agent, to irradiate ultraviolet rays and to carry out a polymerization. Irradiate ultraviolet rays by the photopolymerization initiator independent at this monomer aqueous solution, and a polymerization is made to start, in order to obtain a porosity water gel polymer made into the purpose, it is necessary to control to become 100 degrees C or more from polymerization initiation about polymerization temperature by polymerization termination, a polymer chain receives deterioration with heat at this time, and water extractives increase. Moreover, a polymerization is not completed completely but a water-soluble unreacted ethylene system partial saturation monomer comes to carry out considerable-amount survival. Absorptivity resin made into the purpose for those problems to be solved by concomitant use of a carbonate and a peroxide can be obtained. Moreover, porosity gel with a comparatively small aperture can produce efficiently by adding a defoaming agent as the 3rd component in this case. An addition of a photopolymerization initiator is 0.001 - 0.01 % of the weight preferably [ that it is 0.0001 - 0.1 % of the weight to a water-soluble ethylene system partial saturation monomer component ], and more preferably. Thus, although it thinks for high polymerization-ization of a polymer to accomplish by making a polymerization start with a very small addition, absorptivity resin with few water extractives is obtained especially efficiently. Although it will be thought that low polymerization-degree-ization of a polymer takes place if polymerization nature gets it extremely bad that it is less than 0.0001 % of the weight and an addition of a photopolymerization initiator exceeds another side and 0.1 % of the weight to a water-soluble ethylene system partial saturation monomer component, it is in orientation which water extractives increase. An addition to a water-soluble ethylene system partial saturation monomer aqueous solution of a carbonate is 0.1 - 5 % of the weight preferably [ that it is 0.01 - 10 % of the weight to a water-soluble ethylene system partial saturation monomer component ], and more preferably. A water gel object obtained by polymerization as an addition of a carbonate is less than 0.01 % of the weight does not show a property as a porosity object. Moreover, trouble is also caused to

water retention capacity of resin while water extractives will increase, if it adds 10% of the weight or more. Moreover, as for a carbonate, adding before UV irradiation is desirable, as the addition method, a carbonate may be added as it is, or it is melted into a solvent of arbitration and it may add it as a carbonate solution. An addition of a peroxide is 0.01 - 1 % of the weight preferably [ that it is 0.001 - 10 % of the weight to a water-soluble ethylene system partial saturation monomer component ], and more preferably. Absorptivity resin obtained while water extractives increased, when it became difficult to fully decrease an unreacted monomer as an addition of a peroxide is less than 0.001 % of the weight and it added 10% of the weight or more may color, and there is a possibility of becoming not desirable in using for sanitary goods.

[0018] Since ultraviolet rays are wanted to make a polymerization start by the exposure of ultraviolet rays in this invention, and to make the inside of a water-soluble ethylene system partial-saturation monomer aqueous solution fully penetrate, its thing of a configuration which fills the demand is desirable, and when a reaction container takes into consideration increase in efficiency of workability in cutting of a water gel polymer obtained by carrying out the polymerization of the monomer aqueous solution, desiccation, and a grinding stroke, it is desirable [ a container ] to use an endless belt and the large release container of surface area as a reaction. Moreover, in order that thickness of a monomer aqueous solution may fully maintain transparency of ultraviolet rays for control of reaction temperature (the highest attainment temperature of a polymer), 50mm or less is 20mm or less desirable still more preferably. If thickness of a monomer aqueous solution exceeds 50mm, UV irradiation is no longer carried out to homogeneity, and a polymer may become an ununiformity. Although there is especially no limit in a lower limit of thickness of this monomer aqueous solution, when productivity is taken into consideration, 1mm or more is desirable. What is necessary is just to usually make it into 100 - 4000 mJoule/cm<sup>2</sup>, although especially the quantity of light of ultraviolet rays is not limited. If fewer than this range, a polymerization may be inadequate, and since a point of an obtained polymer constructing a bridge is cut for a superfluous exposure and water extractives may increase if [ than this range ] more, it is not desirable. Moreover, what is necessary is to be able to use the well-known light source conventionally as the light source used for UV irradiation, for example, just to use a mercury lamp, a metal halide lamp, etc. in consideration of a reaction condition. Especially exposure wavelength is not restricted, either and 200-450nm wavelength light is usually used. Although UV irradiation time amount is suitably determined that it will become the above-mentioned quantity of light, a polymerization is started immediately after starting an exposure under the above-mentioned condition, and a polymerization is usually fully completed by exposure of a short time for 10 - 120 seconds. A water-soluble ethylene system partial saturation monomer aqueous solution before UV irradiation has that desirable by which the solution temperature is maintained by 30 degrees C or less, and it is more preferably maintained by 0 degree C - 20 degrees C. Since temperature of the system of reaction becomes high too much when this aqueous solution temperature exceeds 30 degrees C, it may low-molecular-weight-ize and a fall of water retention capacity and an increment in water extractives may be caused. It is [ that what is necessary is just the temperature which especially a limit does not have about a minimum of this aqueous solution temperature, and this aqueous solution does not freeze ] satisfactory if it is usually 0 degrees C or more. If a water-soluble ethylene system partial saturation monomer begins to carry out a polymerization, temperature in a system will rise, but in order to obtain outstanding absorptivity resin, it is desirable to suppress the highest attainment temperature in a system at 120 degrees C or less, and it is holding down to 100 degrees C or less more preferably. If the highest attainment temperature in a system exceeds 120 degrees C, although a polymer obtained by carrying out the polymerization of the monomer aqueous solution is considered to be based on the severe heat of polymerization, water extractives will increase and it will become the bad thing of water retention capacity again. Although a method which is variously considered as how to carry out the highest attainment temperature control of [ at the time of a polymerization ], for example, cools a polymer contact portion from the exterior, a method of applying cold blast to a polymer, etc. are considered. Conditions described above since equipment also became large and these methods became cost high, Namely, conditions of carrying out monomer aqueous solution concentration to 25 - 50% of the weight,

and making temperature of this aqueous solution into 30 degrees C or less, and setting thickness of this aqueous solution to 1-20mm preferably 50mm or less are adopted. Suppressing the highest attainment temperature in a system at 120 degrees C or less is being able to attain desirably and easily. Moreover, in order to advance a polymerization more efficiently, it is desirable to reduce dissolved oxygen in a monomer aqueous solution. That is, the amount of dissolved oxygen in a monomer aqueous solution which checks a polymerization is that making it 4 ppm or less in this invention makes it 1 ppm or less desirable still more preferably. If dissolved oxygen of a monomer aqueous solution exceeds 4 ppm, the reactivity of a monomer may worsen, and polymerization start time may be delayed, a reaction may not be completed, but an unreacted monomer may increase. A well-known method is sufficient as a method of reducing dissolved oxygen, and it can attain easily by blowing in into a monomer aqueous solution before carrying out UV irradiation of inert gas (for example, nitrogen gas) or the gas according to it. Thus, equipment which cuts, extrudes a rubber-like elasticity object and can do it as a cutting process of an obtained water gel polymer can be used, for example, it can attain easily using well-known technology, such as a cutter mold slicing machine, a chopper mold slicing machine, and a kneader mold slicing machine. When a cutter mold slicing machine is used, deterioration of polymer by SHIEA at the time of gel cutting is desirable few. As the desiccation method of a cut water gel polymer, a usual dryer and a usual heating furnace can be used, for example, hot air drying equipment, a fluidized-bed-drying machine, a pneumatic conveyor dryer, a ultrared ray dryer, a dielectric-heat-drying machine, etc. are mentioned. Although especially drying temperature is not limited, it is usually performed at 60-200 degrees C. If lower than this range, drying efficiency will get bad to the degree of pole, and if this range is exceeded, heat deterioration of absorptivity resin may happen. For grinding dried gel, a well-known grinding method is conventionally employable. For example, an oscillating-type grinder, an impact type pulverizer, a friction mold grinder, etc. can grind to a desired grain size. Especially magnitude of absorptivity resin powder obtained by method of this invention cannot be limited, and can be suitably chosen according to a use. For example, when using it as hygienic goods, what usually has particle size of about 10-200 meshes is desirable. Surface treatment may be performed to this absorptivity resin powder if needed. As the method of surface treatment, a well-known method can be used conventionally. For example, well-known cross linking agents, such as an epoxy compound represented by water-soluble diglycidyl ether compound to a carboxylate radical contained to absorptivity resin, polyvalent metal, an aldehyde compound, and polyhydric alcohol, are made to react, and a thing of absorptivity resin to do for surface treatment is possible. Absorptivity resin obtained by this invention can be used for said various uses, and fits sanitary goods, such as sanitary items and a disposable diaper, especially.

[0019]

[Function] Although evaporation of moisture takes place and a porosity water gel polymer can be obtained by generally carrying out aqueous polymerization of a water-soluble ethylene system partial saturation monomer under conditions which serve as an elevated temperature, low-molecular-weight-ization takes place according to heat deterioration, and the polymer obtained is considered that water retention capacity declines while water extractives increase. Moreover, although nitrogen gas is generated in the middle of a polymerization and a porosity water gel polymer can be obtained by using an azo system polymerization initiator, in order to consider as a satisfying porosity object, a lot of azo system polymerization initiators are needed, low-molecular-weight-ization of the polymer which is obtained for the reason takes place, and it is thought that water extractives increase. According to the method of this invention, the photopolymerization initiator of a particle generates a radical by ultraviolet rays, the polymerization of a monomer is made to start, the heat of polymerization decomposes and carbon dioxide gas generates a carbonate. therefore, the particle-like water gel polymer to which many air bubbles existed and it was [ an aperture is good and ] equal -- it can obtain -- this thing -- desiccation -- the engine performance of the absorptivity resin which can dry efficiently and is obtained is also raised.

[0020]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to details, the range of this invention

is not limited only to these examples. The water absorption scale factor as absorptivity resin of the drying grinding object of a water gel polymer given in these examples, water extractives, water absorption speed, and solid content show the numeric value measured with the following test method. [0021] A. After having weighed 0.5g of absorptivity resin powder precisely to the beaker with a water absorption scale factor of 300ml, adding 200ml of 0.9% of sodium chloride aqueous solutions and stirring for 60 minutes, contents were moved on the glass filter connected to the suction filtration equipment which carried out reduced pressure preparation at 200mmHg(s), weight was measured after suction for 10 minutes, and the water absorption scale factor (g/g) was computed with the following formula 1.

[0022]

[Formula 1] Formula 1 water-absorption scale factor = hydrogel weight after suction (g) / 0.5 (g) [0023]

B. After having weighed precisely 0.5g of water extractives absorptivity resin powder, having distributed this in the 1000ml physiological saline (0.9% brine), filtering through the filter paper after 12-hour stirring and condensing filtrate, it hardened by drying at 130 degrees C. It asked for water extractives (% of the weight) according to the following formula 2.

[0024]

[Formula 2] Formula 2 water extractives (% of the weight) = (hardening-by-drying (object g) x 1000 / 0.5gx filtrate (g)) x 100 [0025] C. After having weighed 0.4g of absorptivity resin powder precisely to the beaker with an unreacted monomer concentration (residual monomer) of 300ml, adding 200ml of 0.9% of sodium chloride aqueous solutions and stirring for 3 hours, it filtered with the membrane filter and high performance chromatography analyzed filtrate. The calibration curve which analyzed similarly the monomer standard solution in which known concentration is shown, and obtained it on the other hand was made into the external standard, and the amount of residual monomers in absorptivity resin was calculated in consideration of the dilution scale factor of filtrate.

D. 2g of water absorption speed absorptivity resin powder was weighed precisely, this was supplied in 50ml 0.9% physiological saline stirred by the magnetic stirrer, and time amount when an oil level becomes common was measured.

[0026] E. 1g of solid content absorptivity resin powder was weighed precisely, weight was measured after 3-hour desiccation in the oven which heated this at 120 degrees C, and solid content (% of the weight) was computed with the following formula 3.

[0027]

[Formula 3] Formula 3 solid content (% of the weight) = it is the resin powder (weight g) / 1(g) x 100 after desiccation. [0028] (Example 1) As the aqueous solution (40 % of the weight of monomer components) and cross linking agent of the monomer component which consists of acrylic-acid sodium 75mol% and 25 mol % of acrylic acids 2 and 2-dimethoxy -1, 0.005 % of the weight (pair monomer component) of 2-bibenzyl-1-ON, and 0.1 % of the weight (pair monomer component) of sodium persulfate were mixed as 0.03 % of the weight (pair monomer component) of trimethylolpropane triacrylate, and a photopolymerization initiator, this monomer aqueous solution was cooled at 10 degrees C, subsequently, nitrogen gas was blown and the amount was set to 1 ppm or less for dissolved oxygen. 1 % of the weight (pair monomer component) of sodium hydrogencarbonates was mixed in 300g of this monomer aqueous solution, it flowed into the glass petri dish with a bore [ of 146mm ], and a height of 25mm (monomer aqueous solution thickness of 18mm), UV irradiation was carried out for 30 seconds using ultraviolet curing equipment (high-pressure-mercury-lamp 4kw, 80 w/cm, 500mm of luminescence length) (quantity of light 750 mJoule/cm<sup>2</sup>), and the porosity water gel polymer was obtained. The highest attainment temperature of the polymer in this case was about 88 degrees C. In addition, the highest attainment temperature is the value which measured the skin temperature of the gel which carried out the polymerization using the light laser type surface thermometer. After cutting the obtained porosity water gel polymer on 3mm square and drying for 120 minutes by 135-degree C hot blast with hot air drying equipment, the roll mill grinder ground and absorptivity resin was sorted out in the range whose particle diameter is 300 micrometers - 500 micrometers.

[0029] (Example 2) In the example 1, the amount of the prepared monomer aqueous solution used was

replaced with 100g, except having set monomer aqueous solution thickness to 6mm, the same actuation as an example 1 was performed, and absorptivity resin was obtained. The highest attainment temperature of the polymer in this case was about 84 degrees C.

[0030] (Example 3) In the example 1, it replaced with the monomer component of 35 % of the weight, and the monomer aqueous solution temperature of 20 degrees C, and except having set the cross linking agent addition to 400 ppm, the same actuation as an example 1 was performed, and absorptivity resin was obtained. The highest attainment temperature of the polymer in this case was about 90 degrees C.

[0031] (Example 4) In the example 1, the amount of 20 degrees C and the monomer aqueous solution used was replaced with 200g for 35 % of the weight of monomer components, and aqueous solution temperature, except having set monomer aqueous solution thickness to 12mm, the same actuation as an example 1 was performed, and absorptivity resin was obtained. The highest attainment temperature of the polymer in this case was about 86 degrees C.

[0032] (Example 5) In the example 1, the amount of the prepared monomer aqueous solution used was replaced with 100g, except having set monomer aqueous solution thickness to 6mm, the same actuation as an example 1 was performed, and absorptivity resin was obtained. The highest attainment temperature of the polymer in this case was about 84 degrees C.

[0033] (Example 6) In the example 1, except having made the addition of a sodium hydrogencarbonate into 0.5 % of the weight (pair monomer component), the same actuation as an example 1 was performed, and absorptivity resin was obtained.

[0034] (Example 7) In the example 1, except having made the addition of a sodium hydrogencarbonate into 2.0 % of the weight (pair monomer component), the same actuation as an example 1 was performed, and absorptivity resin was obtained.

[0035] (Example 8) In the example 1, except having made the sodium hydrogencarbonate into the sodium carbonate, the same actuation as an example 1 was performed, and absorptivity resin was obtained.

[0036] (Example 9) In the example 1, except having made the sodium hydrogencarbonate into the potassium hydrogencarbonate, the same actuation as an example 1 was performed, and absorptivity resin was obtained.

[0037] (Example 10) In the example 1, except having made the photopolymerization initiator into 2-methyl-1-(4-(methylthio) phenyl)-2-MONFORINOPUROPANON -1, and having made the addition into 0.003 % of the weight (pair monomer component), the same actuation as an example 1 was performed, and absorptivity resin was obtained.

[0038] (Example 11) In the example 1, except having made UV irradiation time amount into 90 seconds (quantity of light 2250 mJoule/cm<sup>2</sup>), the same actuation as an example 1 was performed, and absorptivity resin was obtained. The highest attainment temperature of the polymer in this case was about 91 degrees C.

[0039] (Example 1 of a comparison) In the example 1, except having made the sodium hydrogencarbonate additive-free, the same actuation as an example 1 was performed, and absorptivity resin was obtained.

[0040] (Example 2 of a comparison) In the example 1, other than having made the polymerization initiator into 0.05 % of the weight (pair monomer component) of ammonium persulfates, and 0.005 % of the weight (pair monomer component) of L-ascorbic acid, and having not performed UV irradiation, although the same actuation as an example 1 was performed, as the reaction stopped in the middle of the polymerization, a non-polymerization object was not able to obtain many water gel polymers.

[0041] (Example 3 of a comparison) In the example 1, except having made the polymerization initiator into 0.5 % of the weight (pair monomer component) of ammonium persulfates, and 0.05 % of the weight (pair monomer component) of L-ascorbic acid, and having not performed UV irradiation, the same actuation as an example 1 was performed, and absorptivity resin was obtained.

[0042] (Example 4 of a comparison) In the example 1, except having not added sodium persulfate, the same actuation as an example 1 was performed, and absorptivity resin was obtained.

[0043] The performance-evaluation result of the absorptivity resin obtained in the above-mentioned

example and the example of a comparison was shown in a table 1.

[0044]

[A table 1]

表 1

	吸水倍率 (g/g)	水可溶分 (%)	残存 $\tau$ /マ- (ppm)	吸水速 (秒)	固形分 (%)
実施例 1	7 0	5	4 2 8	2 0	9 4
実施例 2	6 9	5	4 4 7	2 2	9 4
実施例 3	6 0	4	4 4 3	2 0	9 4
実施例 4	6 4	4	4 3 4	2 0	9 4
実施例 5	5 8	3	4 4 5	1 8	9 5
実施例 6	6 8	5	4 4 2	2 4	9 4
実施例 7	7 1	5	4 5 2	1 8	9 5
実施例 8	7 0	5	4 3 9	2 1	9 4
実施例 9	7 2	5	4 2 3	1 9	9 4
実施例 10	6 2	4	4 3 5	1 9	9 4
実施例 11	7 4	5	4 4 1	2 0	9 5
比較例 1	6 9	5	5 2 3	4 9	9 0
比較例 2	—	—	—	—	—
比較例 3	7 5	1 5	8 9 9	4 0	9 1
比較例 4	6 9	1 6	1 4 3 8	2 4	9 3

[0045] As shown in the aforementioned table 1, in the manufacturing method of this invention, the porous absorptivity resin which has a comparatively small aperture in homogeneity can be manufactured very efficiently, and it turns out that the absorptivity resin which was excellent in water absorption speed is obtained in a water absorption scale factor, without being accompanied by the increment in a fall and a water meltable component.

[0046]

[Effect of the Invention] If based on this invention, the outstanding effect that drying efficiency is high, the absorptivity resin which the manufacture method of a porous water gel polymer with sufficient productivity is offered, and also is obtained after desiccation and grinding has a high water-absorption scale factor, water-absorption speed is also large, and the absorptivity resin which was excellent according to the rank that there are few water extractives can be supplied will be done so. Moreover, the absorptivity resin obtained by this invention can be used including plantation art supplies, such as sanitary goods and water retention agents, such as sanitary items, a disposable diaper, and a disposable dustcloth, and a soil conditioner, using the good water absorption speed in various fields, such as solidification of sludge, dew condensation prevention of building materials, and dehydration in fats and oils.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302310

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48
2/00		2/00 Z
2/44		2/44 A
4/34		4/34
220/06		220/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-121756

(22) 出願日 平成10年(1998)4月15日

(71) 出願人 594166258

松原産業株式会社

大韓民国ソウル特別市瑞草區盤浦 4 洞 59-4

(74) 上記 1 名の代理人 東亜合成株式会社

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋 1 丁目 14 番 1 号

(72) 発明者 安 秉穆

大韓民国京畿道水原市八達區シン洞 460 番

地 松原産業株式会社水原工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性吸水性樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 吸水倍率が高く吸水速度も大きく水可溶分が少ないという優れた物性を有する吸水性樹脂の効率的な製造方法の提供。

【解決手段】 架橋剤を含有する水溶性エチレン系不飽和単量体を炭酸塩の存在下にラジカル系光重合開始剤と過酸化物を用い紫外線照射により重合させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋剤を含有する水溶性エチレン系不飽和単量体を炭酸塩の存在下にラジカル系光重合開始剤と過酸化物を用い紫外線照射により重合させることを特徴とする多孔性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】 炭酸塩がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩であることを特徴とする請求項1に記載の多孔性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項3】 単量体を液厚50mm以下の水溶液の層状体として重合させることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の多孔性吸水性樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質な含水ゲル状重合体をへて、多孔質であって、その特性の故に、吸水倍率が高く吸水速度も大きく水可溶分が少ないという優れた物性を有する吸水性樹脂の効率的な製造方法に関するものであり、化学品製造技術に属するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、吸水性樹脂は、生理用品、紙おむつ、使い捨て雑巾などの衛生用品や保水剤、土壌改質剤などの農園芸用品をはじめ、汚泥の固化、建材の露結防止、油脂中の脱水などの様々な分野で利用されている。これらの吸水性樹脂として、アクリル酸塩重合体架橋物、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、ポリオキシエチレン架橋物、カルボキシメチルセルロース架橋物などが知られている。

【0003】これらの吸水性樹脂に用いられる重合体の製造方法としては、逆相懸濁重合によるもの、例えば特開昭56-161408、同57-158209および同57-198714号公報等に記載の方法が知られており、水溶液重合によるもの、例えば特開平2-170808および特開昭55-108407号公報等に記載の方法等が知られている。また、水溶液重合に属するものであるが特殊な方法として、双腕ニード内で、攪拌により重合ゲルを破断、冷却しながら重合する方法、例えば特開昭57-34101号公報等に記載の方法が知られており、さらには、高濃度水溶液をベルト上で重合させ、重合と乾燥を同時に行う方法、例えば特開昭58-71507号公報、アゾ系重合開始剤を単量体水溶液に加えて紫外線を照射して重合する方法、例えば特開平8-253615号公報等でそれぞれ知られている。

【0004】しかし、これらの製造方法のいずれも解決しなければならない問題点を有しているのである。すなわち、逆相懸濁重合法は有機溶剤を使用するので作業性が悪く、引火爆発の危険性があり、そのための対策を講じなければならず、更に有機溶剤そのものの費用に併せて除去費用が必要でありコスト高の方法である。また、有機溶剤を製品から完全に除去するとすればさらにコス

ト高となる。その上、作業員に対する環境衛生等で問題を顕在化させている。一方、水溶液重合では上記のごとき問題点はなく、特開平2-170808号公報記載の方法は加圧下で水溶液重合を行うので、水溶液の沸騰が抑制され高濃度での重合が可能であり、高い吸水倍率の吸水性樹脂を生産性良く製造できるという利点はあるが、重合容器内、すなわち反応中の単量体水溶液あるいは生成した水性ゲルの温度が非常に高くなり、その結果と思われるが、水可溶分が多くなるという問題点を有している。特開昭57-34101号公報に開示されている方法は、重合の進行に伴って生成するゲルを攪拌翼の剪断力により細分化しながら水溶液重合を行う方法であり、分子中に架橋構造を有する細分化された含水ゲル状重合体が製造できる方法であるが、特殊な重合装置を要し、また、高い吸水倍率の吸水性樹脂の生産が困難であるという問題点を有している。特開昭58-71507号公報に記載されている方法は、高濃度の単量体水溶液をあらかじめ加温し、重合開始剤を添加して外部加熱を行うことなく、エンドレスベルト上等で連続的に重合させるとともに水分を気化させるというものであるため、乾燥工程を要せず、生産性の良い方法であり、多孔質な樹脂が得られるが、過酷な重合条件のためと推定されるが、吸水性樹脂の低分子量化が起こり、水可溶分が多くなるとともに保水率が低下するという欠点がある。特開昭63-43912、同63-317519、特開平1-156310および同8-253615号公報に記載されている方法は、単量体水溶液にアゾビス系光増感剤を加え、紫外線照射によって重合を開始させる方法で、連続的に重合させることが可能であり、生産性の良い方法であるが、多孔質な含水ゲル状重合体を得るためには、比較的多量の光増感剤を用いる必要があり、それ故、低分子量の重合体が発生するためか、水可溶分が多いという問題点を有している。吸水性樹脂中の未反応単量体および低分子重合体等の水可溶分は、吸水性樹脂が水、尿、体液等の被吸収液体と接触してヒドロゲル構造を形成した際に、そこから浸出されてしまうことが多く、被吸収液体によって抽出される水可溶分は、吸水性樹脂の劣化を促進させ、また、そのヌルつきのために不快感を与えたり、被吸収液体を汚染する等の好ましくない状況を作り出す原因物質であり、可及的に少なくすることが望まれているものである。

【0005】したがって、吸水倍率が高く、吸水速度も大きく、しかも水可溶分の少ない吸水性樹脂の製造法が強く望まれている。

【0006】一方、重合により得られた含水ゲル状重合体は、一般に、乾燥工程を経て粉碎した後、粉末製品として市販される。従来このような含水ゲル状重合体を効率的に乾燥するために、含水ゲル状重合体をできるだけ細かく切断し、表面積をできるだけ大きくする工夫がされている。例えば、含水ゲル状重合体を多孔板より押し



出し破断する方法が知られているが、従来公知の方法では、細断されても含水ゲルが再付着し、紐状になったりして粒子状の含水ゲル状重合体を得ることが困難であるという問題点を有し、また、含水ゲル状重合体の乾燥効率を上げるには多孔板の孔径を小さくする必要があり、そのような多孔板を用いた場合は、含水ゲル状重合体の排出速度が減少し、生産性が低くなるという問題点がある。

【0007】この問題点を解決し、吸水倍率が高く、水可溶分の少ない粒子状含水ゲル状重合体を生産性良く製造する方法として、特開平5-70597、同5-112654号公報に一つの提案がなされている。これは、双腕型ニードラーで含水ゲル状重合体を剪断しながら重合し、細断された含水ゲル状重合体をさらに特定の孔径の多孔板より押し出すことによって、粒子状ゲル状重合体を得るものである。しかしながら、この方法では、含水ゲル状重合体が多孔板より押し出される前の段階で、ある程度細かく切断されていなければ効果が無く、特殊な重合反応装置を用いなければならないという問題点を有している。含水ゲル状重合体を多孔板より押し出し破断する際に、再付着を防止するために離型剤等を添加する方法も知られているが、このような添加物は製品としての吸水性樹脂の物性面に悪影響をおよぼす場合が多い。また、特開平7-185331、特表平8-509521およびW096/17884に記載されている方法は、二酸化炭素を基礎とする発泡剤等を用いて重合し微孔性ヒドロゲルを製造する方法を開示しているが、発泡開始時間に重合開始時間を一致させることが困難であり、それ故発泡度、孔径をコントロールすることが事実上不可能となっている。さらに重合開始触媒を多量に添加することにより、発泡開始と重合開始をほぼ同時期に行わせることが出来たととしても、重合度の低下を伴い、低分子量の重合体の発生を伴い、水可溶分が多くなるという問題点を有している。したがって、これらの問題点を解消し、生産性が良好で乾燥効率が良く、吸水倍率が高く、吸水速度の大きい且つ水可溶分の少ない吸水性樹脂の製造方法が強く望まれている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解消し、離型剤等の添加物を使用せず、簡便なプロセスで、生産性良く、吸水倍率が高く、吸水速度の大きい吸水性樹脂が得られる製造方法を提供することを目的としている。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解消し、生産性、作業性に優れ、且つ優れた品質を有する吸水性樹脂の製造方法について鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、架橋剤を含有する水溶性エチレン系不飽和単量体を炭酸塩の存在下にラジカル系光重合開始剤と過酸化物をを用い

紫外線照射により重合させることを特徴とする多孔性吸水性樹脂の製造方法、該製造方法において炭酸塩がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩であることを特徴とする多孔性吸水性樹脂の製造方法およびこれらの製造方法において単量体を液厚50mm以下の水溶液の層状体として重合させることを特徴とする多孔性吸水性樹脂の製造方法に関するものである。

【0010】以下本発明について詳細に説明する。本発明において使用される水溶性エチレン系不飽和単量体としては、具体的には、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアニオン性単量体やその塩；(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のノニオン性親水性基含有単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体やそれらの4級化物等を挙げることができる。水溶性エチレン系不飽和単量体としては、これらのうちから1種または2種以上を選択して用いることができるが、最終的に得られる吸水性樹脂の吸水諸特性を考えると(メタ)アクリル酸(塩)、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸(塩)、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、(メタ)アクリルアミド、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートまたはその4級化物からなる群から選ばれる1種以上のものを用いるのが好ましく、特に(メタ)アクリル酸(塩)を必須成分として含むものを用いるのが好ましい。(メタ)アクリル酸(塩)を必須成分とする場合、(メタ)アクリル酸の20~100モル%を塩基性物質で部分中和した(メタ)アクリル酸を使用するのが最も好ましい。尚、部分中和(メタ)アクリル酸は、(メタ)アクリル酸をアルカリ金属塩で部分中和することにより、任意の中和度のものが極めて容易に調合することが出来るものである。水溶性エチレン系不飽和単量体は主に水溶液として重合に供されるが、その水溶液には、従来より吸水性樹脂の製造に用いられている澱粉やセルロース等を添加してそれなりの特性を付与することもできる。また、得られる重合体の親水性を極度に阻害しない程度の量で、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸エステル類や酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の疎水性単量体を添加併用することもできる。

【0011】水溶性エチレン系不飽和単量体に併用される架橋剤は、それらの単量体から得られる重合体を架橋

構造にする成分であり、分子中または分子末端に重合性不飽和基または反応性官能基を2つ以上有する化合物が適用される。架橋剤の具体例としては、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコール、ジエチレングリコール、(ポリ)グリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、エピクロヒドリン、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、(ポリ)塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等を具体的に挙げることができ、この様な化合物の中から水溶性エチレン系不飽和単量体をとの反応性を考慮して、1種または2種以上が用いられる。

【0012】本発明において、上記水溶性エチレン系不飽和単量体および架橋剤を重合させるための重合開始剤としてのラジカル系光重合開始剤が過酸化化合物と併用される。ラジカル系光重合開始剤は、上記水溶性エチレン系不飽和単量体を紫外線により水溶液重合するに際しての重合速度および単量体水溶液への溶解性を満足するものである。ラジカル系光重合開始剤の具体例としては、一般に紫外線重合に利用されているベンゾイン、ベンジル、アセトフェノン、ベンゾフェノンおよびこれらの誘導体が挙げられる。また、誘導体の例としては、ベンゾイン系のものとして、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン系のものとして、ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モンフォリノプロパン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル)-2-ヒドロキシジ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、ベンゾフェノン系のものとして、0-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキシ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。その他のラジカル系光重合開始剤としてはアゾ化合物も利用でき、アゾニトリル化合物、アゾアミジン化合

物、アゾアミド化合物、アルキルアゾ化合物等も利用できる。しかし、比較的多量に添加する必要があることから、高重合度化が困難という理由により、ベンゾイル基を有するラジカル系光重合開始剤を用いる方が好ましい。本発明においては、これらの光重合開始剤の1種または2種以上が併用されて用いられ、しかもこれらの光重合開始剤は極めて少量の添加量で重合を開始させることができるものである。

【0013】本発明に於いて、過酸化化合物は未反応単量体を低減させるために用いられるものである。本発明にとり好ましい過酸化化合物の例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、tert-ブチルパーオキシド、琥珀酸過酸化化合物、tert-ブチルパーオキシマレイン酸等の過酸化化合物が挙げられ、それらの1種または2種以上を組み合わせて用いることもできる。

【0014】本発明に於いて、多孔質な含水ゲル状重合体を得るために、炭酸塩の使用は不可欠である。炭酸塩としては、塩または混合塩を含むいずれの炭酸塩、炭酸水素塩が本発明でも使用されるが、本発明にとりより好ましい炭酸塩の例としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等およびこれらの水和物等が挙げられ、それらの1種または2種以上が用いられる。特に、本発明にとり好ましい炭酸塩は1価カチオン例えばナトリウム、カリウム、アンモニウムの炭酸塩または炭酸水素塩である。多価カチオン種からなる炭酸塩を用いた場合、カルボキシル基を有する重合体は多価カチオン種により金属架橋されるようであり吸水性能に悪影響を及ぼし、良好な吸水性樹脂を製造することが困難となる。

【0015】本発明には、気泡径および発泡時期をコントロールする目的で消泡剤を使用することもでき、消泡剤として、一般的に破泡剤、抑泡剤、整泡剤等として知られているものを任意に選択することができ、1種または2種以上を組み合わせて用いることもできる。消泡剤の具体的なものとしては、油類、脂肪酸類、低級アルコール類、高級アルコール類、金属石鹸類、シリコン類、疎水性シリカ・シリコンコンパウンド類、脂肪酸エステル類、ポリグリコール類、ポリグリコールエステル類、ポリエーテル類、変性シリコン類、油溶系ポリマー類、有機リン系化合物、硫酸化脂肪酸類、ポリエーテル誘導体、シリカ・変性シリコンコンパウンド類等が挙げられる。

【0016】本発明において、前記水溶性エチレン系不飽和単量体の重合は、一般的には水溶液重合として行われ、水溶性エチレン系不飽和単量体水溶液の単量体濃度としては、通常25~80重量%程度、好ましくは30~50重量%で重合が行われる。単量体濃度が25重量%に満たない場合は、得られる含水ゲル状重合体が非常

に柔らかく、該ゲルを乾燥させるために細かく切断するのが困難となり、また、多量の水分を含んでいるので乾燥効率が悪く生産性の悪いものとなり、単量体濃度が80重量%を越える場合は、反応時の反応系の重合体の温度を制御することが困難で、温度が高くなりすぎ、過酷な重合条件のためと推定されるが、吸水性樹脂の低分子量化が起こり、水可溶分が多くなるとともに保水率が低下する傾向にある。水溶性エチレン系不飽和単量体に併用せれる架橋剤の量は、得られる吸水性樹脂の架橋密度、それに基づく吸水性等の諸特性を勘案して決められるが、一般的には水溶性エチレン系不飽和単量体に対して、0.0001~5重量%、好ましくは0.005~3重量%である。

【0017】本発明が目的とする優れた特性を有する吸水性樹脂を得るためには、架橋剤を含有する水溶性エチレン系不飽和単量体を炭酸塩の存在下にラジカル系光重合開始剤と過酸化物をい用い紫外線を照射して重合することが必要である。光重合開始剤単独で該単量体水溶液に紫外線を照射し重合を開始させ、目的とする多孔質な含水ゲル状重合体を得るためには、重合開始から重合終了までに重合温度を100℃以上となるようコントロールすることが必要となり、このときの熱によりポリマー鎖が劣化を受け水可溶分が多くなる。また、重合が完全に完結せず、未反応の水溶性エチレン系不飽和単量体が相当量残存するようになる。それらの問題が炭酸塩と過酸化物の併用により解消され目的とする吸水性樹脂を得ることができるのである。またこの場合、消泡剤を第3成分として添加することにより比較的孔径の小さな多孔質ゲルが効率よく生産できる。光重合開始剤の添加量は水溶性エチレン系不飽和単量体成分に対して0.0001~0.1重量%であるのが好ましく、より好ましくは0.001~0.01重量%である。このように極めて少ない添加量で重合を開始させることによって、重合体の高重合度化が成されるためと考えられるが、水可溶分の少ない吸水性樹脂が、特に効率よく得られるのである。光重合開始剤の添加量が水溶性エチレン系不飽和単量体成分に対して0.0001重量%未満であると重合性が極端に悪くなり、他方、0.1重量%を越えると、重合体の低重合度化が起こると考えられるが、水可溶分が増加する傾向にある。炭酸塩の水溶性エチレン系不飽和単量体水溶液への添加量は、水溶性エチレン系不飽和単量体成分に対し0.01~10重量%であるのが好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。炭酸塩の添加量が0.01重量%未満であると、重合により得られる含水ゲル状物は多孔質体としての特性を示さない。また、10重量%以上添加すると水可溶分が増加するとともに樹脂の保水能力にも支障をきたす。また、炭酸塩は紫外線照射前に添加することが好ましく、添加方法としては、炭酸塩をそのまま添加するか或いは、任意の溶媒中に溶かし込み炭酸塩溶液として添加しても良い。過酸

化物の添加量は、水溶性エチレン系不飽和単量体成分に対して0.001~10重量%であるのが好ましく、より好ましくは0.01~1重量%である。過酸化物の添加量が0.001重量%未満であると、未反応単量体を十分に減少させることが困難になり、10重量%以上添加すると水可溶分が増加するとともに得られた吸水性樹脂が着色する場合があります、衛生用品に用いるには好ましくないものとなる恐れがある。

【0018】本発明においては紫外線の照射により重合を開始させるのであり、水溶性エチレン系不飽和単量体水溶液中を紫外線が十分に透過させることが望まれるので、反応容器はその要求を満たす形状のものが好ましく、単量体水溶液を重合して得られる含水ゲル状重合体の切断、乾燥、粉碎行程での作業性の効率化を考慮するとエンドレスベルトや表面積の大きい解放容器を反応容器とするのが好ましい。また、単量体水溶液の厚みは反応温度（重合体の最高到達温度）の制御のためと紫外線の透過を十分に保つため50mm以下が好ましく、さらに好ましくは20mm以下である。単量体水溶液の厚みが50mmを越えると紫外線照射が均一に行われなくなり、重合体が不均一になる場合がある。該単量体水溶液の厚みの下限値に特に制限はないが、生産性を考慮すると1mm以上が好ましい。紫外線の光量は特に限定されないが、通常100~4000mJoule/cm<sup>2</sup>とすればよい。この範囲より少ないと重合が不十分な場合があり、この範囲より多いと過剰照射のため、得られた重合体の架橋点が切断され、水可溶分が増える場合があるので好ましくない。また、紫外線照射に使用する光源としては、従来公知の光源が使用でき、例えば、水銀ランプ、メタルハライドランプ等を反応条件を考慮して使用すればよい。照射波長も特に制限されるものではなく、通常200~450nmの波長光が用いられる。紫外線照射時間は上記光量になるよう適宜決定されるが、上記条件下、照射を開始した直後に重合が開始され、通常、10~120秒の短時間の照射で十分に重合は完結する。紫外線照射前の水溶性エチレン系不飽和単量体水溶液は、その液温が30℃以下に維持されているものが好ましく、より好ましくは0℃~20℃に維持されているものである。該水溶液温度が30℃を越える場合は、反応系の温度が高くなりすぎるため、低分子量化し保水能力の低下、かつ水可溶分の増加を引き起こす可能性がある。該水溶液温度の下限については特に制限はなく、該水溶液が凍結しない温度であればよく、通常は0℃以上であれば問題ない。水溶性エチレン系不飽和単量体が重合し始めると、系内の温度が上昇するが、優れた吸水性樹脂を得るためには系内の最高到達温度を120℃以下に抑えることが好ましく、より好ましくは100℃以下に抑えることである。系内の最高到達温度が120℃を越えると、単量体水溶液を重合して得られる重合体は、その過酷な重合熱によるものと思われるが、水可溶分が増加した保水能

力の悪いものとなる。重合時の最高到達温度抑制する方法としては種々考えられ、例えば、外部から重合体接触部分を冷却する方法、重合体に冷風を当てる方法等考えられるが、これらの方法は設備も大きくなり、コスト高となるので、前記した条件、すなわち、単量体水溶液濃度を25～50重量%にし、該水溶液の温度を30℃以下にし、また、該水溶液の厚みを50mm以下、好ましくは1～20mmにするという条件を採用して、系内の最高到達温度を120℃以下に抑えることが望ましく、また容易に達成できることである。また、重合をより効率的に進めるためには、単量体水溶液中の溶存酸素を低減させることが好ましい。すなわち、重合を阻害する単量体水溶液中の溶存酸素量は本発明において4ppm以下にすることが好ましく、さらに好ましくは、1ppm以下にすることである。単量体水溶液の溶存酸素が4ppmを超えると、単量体の反応性が悪くなり、重合開始時間が遅延し、また、反応が完結せず、未反応単量体が増加する場合がある。溶存酸素を低減させる方法は公知の方法でよく、不活性ガス(例えば窒素ガス)、またはそれに準ずる気体を紫外線照射する前の単量体水溶液に吹き込むことで容易に達成できる。このようにして得られた含水ゲル状重合体の切断方法としては、ゴム状弾性体を切断、押し出しできる装置を用いることができ、例えば、カッター型切断機、チョッパー型切断機、ニーダー型切断機等、公知の技術を用いて容易に達成できる。カッター型切断機を用いた場合ゲル切断時のシェアーによるポリマーの劣化が少なく好ましい。切断された含水ゲル状重合体の乾燥方法としては、通常の乾燥機や加熱炉を用いることができ、例えば、熱風乾燥機、流動層乾燥機、気流乾燥機、赤外線乾燥機、誘電加熱乾燥機などが挙げられる。乾燥温度は特に限定されるものではないが通常60～200℃で行われる。この範囲より低いと乾燥効率が極度に悪くなり、また、この範囲を超えると、吸水性樹脂の熱劣化が起こる場合がある。乾燥されたゲルを粉碎するには従来公知の粉碎方法を採用することができる。例えば、振動式粉碎機、衝撃式粉碎機、摩擦型粉碎機等によって所望の粒度に粉碎することができる。本発明の方法で得られる吸水性樹脂粉末の大きさは特に限定するものでなく、用途に応じて適宜選択することができる。例えば、衛生材料として使用する場合には、通常10～200μm程度の粒径を有するものが好ましい。該吸水性樹脂粉末には、必要に応じ、表面処理を施しても良い。表面処理の方法としては従来公知の方法を使用することができる。例えば、吸水性樹脂に含有されるカルボキシレート基に対して水溶性ジグリシジルエーテル化合物に代表されるエポキシ化合物、多価金属、アルデヒド化合物、多価アルコール等公知の架橋剤を反応させて吸水性樹脂の表面改質することが可能である。本発明によって得られた吸水性樹脂は前記各種用途に使用することが可能で、特に、生理用品、紙おむつ等の衛生用品に適

している。

#### 【0019】

【作用】一般に水溶性エチレン系不飽和単量体の水溶液重合を高温となるような条件下で実施することにより、水分の蒸発が起こり多孔質な含水ゲル状重合体を得ることができるが、得られる重合体は熱劣化により低分子量化が起こり、水可溶分が増加するとともに保水能力が低下すると考えられる。また、アゾ系重合開始剤を用いることにより重合途中で窒素ガスを発生させ多孔質含水ゲル状重合体を得ることができるが、満足のいく多孔質体とするためには多量のアゾ系重合開始剤が必要となり、そのため得られる重合体の低分子量化が起こり、水可溶分が増加すると考えられる。本発明の方法によれば、極少量の光重合開始剤は紫外線によってラジカルを発生し、単量体の重合を開始させ、炭酸塩はその重合熱により分解し炭酸ガスが発生する。そのため気泡が多数存在し、孔径のよく揃った粒子状含水ゲル状重合体を得ことができ、このものは乾燥効率良く乾燥することができ、且つ得られる吸水性樹脂の性能も向上させるものである。

#### 【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例のみに限定されるものではない。これらの例に記載の含水ゲル状重合体の乾燥粉砕物の吸水性樹脂としての吸水倍率、水可溶分、吸水速度、固形分は下記の試験方法によって測定した数値を示す。

#### 【0021】A. 吸水倍率

300mlのビーカーに吸水性樹脂粉末0.5gを精秤し、0.9%の塩化ナトリウム水溶液200mlを加え、60分間攪拌した後、内容物を200mmHgに減圧調整した吸引濾過装置に接続したガラスフィルター上に移し、10分間吸引後、重量を測定し、下記の数式1により吸水倍率(g/g)を算出した。

#### 【0022】

##### 【式1】数式1

吸水倍率=吸引後ヒドロゲル重量(g)/0.5(g)

#### 【0023】B. 水可溶分

吸水性樹脂粉末0.5gを精秤し、これを1000mlの生理食塩水(0.9%食塩水)中に分散し、12時間攪拌後、濾紙で濾過し、濾液を濃縮した後、130℃で乾固した。下記の数式2に従って水可溶分(重量%)を求めた。

#### 【0024】

##### 【式2】数式2

水可溶分(重量%)=(乾固物(g)×1000/0.5g×濾液(g))×100

#### 【0025】C. 未反応単量体濃度(残存モノマー)

300mlのビーカーに吸水性樹脂粉末0.4gを精秤し、0.9%の塩化ナトリウム水溶液200mlを加え、3時

間攪拌した後、メンブレンフィルターで濾過し、濾液を高速液体クロマトグラフィーで分析した。一方、既知の濃度を示すモノマー標準液を同様に分析して得た検量線を外部標準とし、濾液の希釈倍率を考慮して、吸水性樹脂中の残存モノマー量を求めた。

#### D. 吸水速度

吸水性樹脂粉末2gを精秤し、これをマグネチックスタラーで攪拌された50mlの0.9%生理食塩水中に投入し、液面が平らになった時の時間を測定した。

#### 【0026】E. 固形分

吸水性樹脂粉末1gを精秤し、これを120℃に加熱したオープン中で3時間乾燥後、重量を測定し、下記の数式3により固形分(重量%)を算出した。

#### 【0027】

#### 【式3】数式3

固形分(重量%) = 乾燥後樹脂粉末重量(g) / 1(g) × 100

【0028】(実施例1) アクリル酸ナトリウム75mol%およびアクリル酸25mol%からなる単量体成分の水溶液(単量体成分40重量%)と架橋剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート0.03重量%(対単量体成分)、光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン0.005重量%(対単量体成分)および過硫酸ナトリウム0.1重量%(対単量体成分)を混合し、この単量体水溶液を10℃に冷却し、次いで、窒素ガスを吹き込み、溶存酸素量を1ppm以下とした。この単量体水溶液300gに炭酸水素ナトリウム1重量%(対単量体成分)を混合し、内径146mm、高さ25mmのガラスシャーレに注ぎ(単量体水溶液厚み18mm)、紫外線硬化装置(高圧水銀ランプ4kw、80w/cm、発光長500nm)を用いて、30秒間紫外線照射し(光量750mJoule/cm<sup>2</sup>)、多孔質含水ゲル状重合体を得た。この場合の重合体の最高到達温度は約88℃であった。尚、最高到達温度は可視光レーザー式表面温度計を用いて重合したゲルの表面温度を測定した値である。得られた多孔質含水ゲル状重合体を3mm角に切断し、熱風乾燥機で135℃の熱風で120分間乾燥した後、ロールミル粉砕機で粉砕し、粒子径が300μm〜500μmの範囲で吸水性樹脂を選別した。

【0029】(実施例2) 実施例1において、調製した単量体水溶液の使用量を100gに代えて、単量体水溶液厚みを6mmにした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。この場合の重合体の最高到達温度は約84℃であった。

【0030】(実施例3) 実施例1において、単量体成分35重量%、単量体水溶液温度20℃と代え、架橋剤添加量を400ppmとした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。この場合の重合体の最高到達温度は約90℃であった。

【0031】(実施例4) 実施例1において、単量体成

分35重量%、水溶液温度を20℃、単量体水溶液の使用量を200gに代えて、単量体水溶液厚みを12mmにした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。この場合の重合体の最高到達温度は約86℃であった。

【0032】(実施例5) 実施例1において、調製した単量体水溶液の使用量を100gに代えて、単量体水溶液厚みを6mmにした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。この場合の重合体の最高到達温度は約84℃であった。

【0033】(実施例6) 実施例1において、炭酸水素ナトリウムの添加量を0.5重量%(対単量体成分)とした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。

【0034】(実施例7) 実施例1において、炭酸水素ナトリウムの添加量を2.0重量%(対単量体成分)とした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。

【0035】(実施例8) 実施例1において、炭酸水素ナトリウムを炭酸ナトリウムとした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。

【0036】(実施例9) 実施例1において、炭酸水素ナトリウムを炭酸水素カリウムとした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。

【0037】(実施例10) 実施例1において、光重合開始剤を2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モンフォリノプロパノン-1とし、その添加量を0.003重量%(対単量体成分)とした以外は実施例1と同様な操作を行い吸水性樹脂を得た。

【0038】(実施例11) 実施例1において、紫外線照射時間を90秒(光量2250mJoule/cm<sup>2</sup>)とした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。この場合の重合体の最高到達温度は約91℃であった。

【0039】(比較例1) 実施例1において、炭酸水素ナトリウムを無添加とした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。

【0040】(比較例2) 実施例1において、重合開始剤を過硫酸アンモニウム0.05重量%(対単量体成分)、L-アスコルビン酸0.005重量%(対単量体成分)とし紫外線照射を行わなかった以外は実施例1と同様な操作を行ったが、重合途中で反応が停止したようであり、未重合物が多く含水ゲル状重合体を得ることができなかった。

【0041】(比較例3) 実施例1において、重合開始剤を過硫酸アンモニウム0.5重量%(対単量体成分)、L-アスコルビン酸0.05重量%(対単量体成分)とし紫外線照射を行わなかった以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。

【0042】(比較例4) 実施例1において、過硫酸ナトリウムを添加しなかった以外は実施例1と同様な操作

を行い、吸水性樹脂を得た。

\*【0044】

【0043】上記実施例、比較例で得られた吸水性樹脂の性能評価結果を表1に示した。

\*

表1

	吸水倍率 (g/g)	水可溶分 (%)	残存モノマー (ppm)	吸水速 (秒)	固形分 (%)
実施例1	70	5	428	20	94
実施例2	69	5	447	22	94
実施例3	60	4	443	20	94
実施例4	64	4	434	20	94
実施例5	58	3	445	18	95
実施例6	68	5	442	24	94
実施例7	71	5	452	18	95
実施例8	70	5	439	21	94
実施例9	72	5	423	19	94
実施例10	62	4	435	19	94
実施例11	74	5	441	20	95
比較例1	69	5	523	49	90
比較例2	—	—	—	—	—
比較例3	75	15	899	40	91
比較例4	69	16	1438	24	93

【0045】前記の表1に示されるように、本発明の製造法では、均一に比較的小さな孔径を有する多孔性吸水性樹脂を極めて効率良く製造することができ、また吸水倍率を低下および水可溶成分の増加を伴うことなく、吸水速度の優れた吸水性樹脂が得られることが判る。

【0046】

【発明の効果】本発明に因れば、乾燥効率が高く、生産性の良い多孔性含水ゲル状重合体の製造方法が提供されるうえに、乾燥、粉碎後に得られる吸水性樹脂は、吸水※

※倍率が高く、吸水速度も大きく、水可溶分が少ないという格別に優れた吸水性樹脂が供給できるという優れた効果が奏されるのである。また、本発明によって得られた吸水性樹脂はその良好な吸水速度を利用して、生理用品、紙おむつ、使い捨て雑巾などの衛生用品や保水剤、土壌改良剤などの農園芸用品をはじめ、汚泥の固化、建材の結露防止、油脂中の脱水などの様々な分野で利用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 朴 政範

大韓民国京畿道水原市八達區シン洞460番地 松原産業株式会社水原工場内

(72)発明者 野村 幸司

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 阿津地 稔

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 水谷 邦彦

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社名古屋総合研究所内